

## INK FOR IMAGE FORMATION AND IMAGE FORMATION METHOD USING SANE

Patent Number: JP11236523  
Publication date: 1999-08-31  
Inventor(s): TSUCHIYA KATSUNORI  
Applicant(s): DAINIPPON PRINTING CO LTD  
Requested Patent: JP11236523  
Application Number: JP19980054159 19980220  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C09D11/00; B41J2/01; B41M5/00  
EC Classification:  
Equivalents:

---

### Abstract

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an ink for image formation which uses a solvent mainly comprising water and can give a high-difinition image without exhibiting blur and without causing swelling after drying of an image part formed by the ink and to provide an image formation method using the same.

**SOLUTION:** An ink for image formation which contains (A) a solvent mainly comprising water, (B) a colorant dispersible or soluble in the solvent, and (C) a thermal excitation-responsive polymer which is water-soluble at normal temp., becomes water-insoluble by heating, and is contained in the dissolved state is deposited in the form of an image on a recording medium and/or is given thermal energy with an external means, causing the thermal excitation- responsive polymer to enclose and fix the colorant. Thus, in image formation with the ink prep'd. by using a solvent mainly comprising water, blur is prevented; a high-difinition image can be obt'd.; swelling after drying of an image part formed by the ink is avoided; and a high-quality image is obt'd. even on plain paper.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-236523

(43)公開日 平成11年(1999)8月31日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 9 D 11/00  
B 4 1 J 2/01  
B 4 1 M 5/00

識別記号

F I  
C 0 9 D 11/00  
B 4 1 M 5/00  
B 4 1 J 3/04

E  
1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数10 FD (全 10 頁)

(21)出願番号	特願平10-54159	(71)出願人	000002897 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(22)出願日	平成10年(1998)2月20日	(72)発明者	土屋 勝則 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
		(74)代理人	弁理士 金山 晃

(54)【発明の名称】 画像形成用インク及びこれを用いた画像形成方法

(57)【要約】

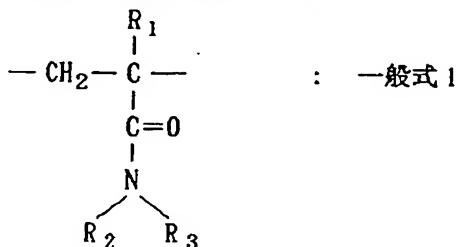
【課題】 水を主成分とする溶媒を用いた画像形成用インクを用いて、にじみが防止され、高精細な画像が得られ、該インクによる画像部が乾燥後に盛り上がるがない画像形成用インク及びこれを用いた画像形成方法を提供する。

【解決手段】 水を主成分とする溶媒と、該溶媒に分散または溶解する着色剤と、常温では水溶性であり、かつ加熱により、水不溶性となる熱刺激応答高分子を溶解状態で含有する画像形成用インクを、記録媒体上に画像状に付着させ、及び／または、該画像形成用インクに外部手段で熱エネルギーを賦与することにより、該インク中の熱刺激応答高分子が着色剤を抱き込み、固定させるものである。したがって、水を主成分とする溶媒を用いた画像形成用インクを用いた画像形成において、にじみが防止され、高精細な画像が得られ、該インクによる画像部が乾燥後に盛り上がることがなく、さらに普通紙に対しても高品質の画像が得られる。

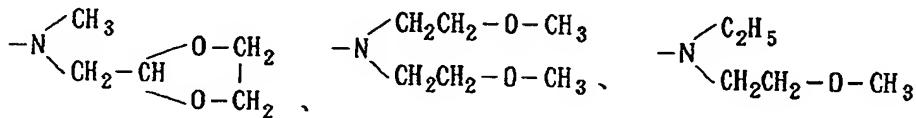
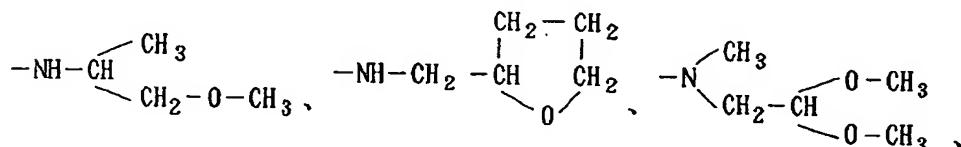
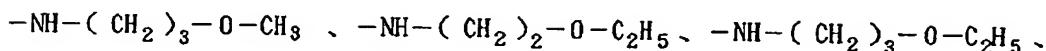
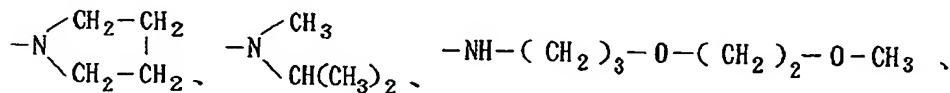
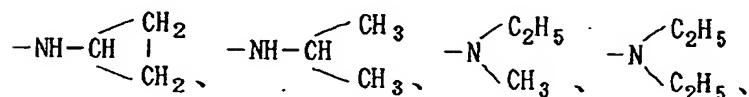
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水を主成分とする溶媒と、該溶媒に分散または溶解する着色剤を含む画像形成用インクにおいて、常温では水溶性であり、かつ加熱により、水不溶性となる熱刺激応答高分子を溶解状態で含有することを特徴とする画像形成用インク。

【請求項2】 前記の熱刺激応答高分子が水不溶性となる温度は、30°C～100°Cの範囲であることを特徴とする上記の請求項1に記載する画像形成用インク。



(式中R<sub>1</sub>はHまたはCH<sub>3</sub>を表し、式中-N<sub>R<sub>3</sub></sub><sup>R<sub>2</sub></sup>は、-NH-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、



のいずれかを表す)

【請求項5】 前記の着色剤が、顔料であることを特徴とする上記の請求項1に記載する画像形成用インク。

【請求項6】 前記の着色剤が、染料であることを特徴とする上記の請求項1に記載する画像形成用インク。

【請求項7】 請求項1～6に記載する画像形成用インクを記録媒体上に画像状に付着させることを特徴とする画像形成方法。

【請求項3】 前記の熱刺激応答高分子がポリビニルメチルエーテルであることを特徴とする上記の請求項1に記載する画像形成用インク。

【請求項4】 前記の熱刺激応答高分子が下記一般式1で表される構成単位を必須成分として含有していることを特徴とする上記の請求項1に記載する画像形成用インク。

【化1】

【請求項8】 請求項1～6に記載する画像形成用インクに外部手段により熱エネルギーを賦与することで、該インク中の熱刺激応答高分子が着色剤を抱き込み、固定させることを特徴とする画像形成方法。

【請求項9】 請求項1～6に記載する画像形成用インクを記録媒体上に画像状に付着させ、外部手段により熱エネルギーを賦与することで、該インク中の熱刺激応答

高分子が着色剤を抱き込み、固定させることを特徴とする画像形成方法。

【請求項10】前記の画像形成用インクを記録媒体上に画像状に付着させる手段がインクジェット記録方式であることを特徴とする上記の請求項7または9に記載する画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱刺激賦与により媒体上に滲まず、高精細な画像が得られる画像形成用インク及びこれを用いた画像記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式は、微細なノズルからインクの小滴を吐出、飛翔させ、直接紙などの記録部材に付着させてすることで画像を形成する記録方式である。この方式によるプリンターは、低コスト、高品質、装置が小型、カラー化が容易などの理由から、現在オフィスや一般家庭向けのプリンターとして広く普及してきている。かかるプリンターに用いられるインクには、着色剤（染料、顔料）を水などの液媒体に溶解、分散したものが用いられ、必要に応じて各種の添加剤が加えられる。しかし、このようなインクを用いて普通紙に記録した場合、しばしばインクの不均一な浸透による画像のにじみが生じ、さらにインクが普通紙内部まで浸透することにより十分な画像濃度が得られないことが多い。また、カラー記録時には先に付着したインクが完全に定着される前に順次他のインクが重ねられるため色境界でのにじみが発生する。

【0003】これらの問題を解決するための一般的な手法として、記録媒体表面にインクの吸収層を設けた専用の塗工紙が用いられることが多い。しかし、特にオフィスでは電子写真用紙のような所謂普通紙が一般的に用いられており、さらに専用の塗工紙が高価であることから、普通紙などのにじみやすい媒体でも高精細な記録が得られるインクまたは記録方式が求められていた。このための手段として、インクと作用してにじみ防止効果を発現する液体組成物をインクの吐出に、先立って記録媒体に付着させておく方法が知られている。例えば、特開昭63-299971号公報には、1分子あたり2個以上のカチオン性基を有する有機化合物を含有する液体を被記録媒体上に付着させた後、アニオン性の染料が含有されたインクで記録する方法が開示されている。また、特開昭64-63185号公報には、染料を不溶化させる無色または淡色の液体をインクの記録に先立って付与し、かつ該液体の記録媒体上でのドット径をインクよりも大きくする方法が開示されている。しかし、これらの方法では、インク吐出精度や吐出条件が変動すると2液の重なりがずれてしまう問題があった。また、確実に効果を得るためににはインク以外の液を多量に記録媒体上に付与する必要があった。また、普通紙に記録した場合のも

う一つの問題点として、インクが多量に打ち込まれることによる紙の波打ちがあった。これは専用の塗工紙を用いた場合でも完全には解決できていなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】一方、近年、様々な外部刺激に応答して物性が変化する材料が注目されており、センサーを初めとして幅広い分野への応用が試みられている。このうち、外部刺激に応答して水和一脱水を行なう高分子或いは収縮一膨潤を行う高分子ゲルについては主に生化学分野から感心が高まっており、外部刺激に応答するアクチュエーター等メカニカルな特性を利用したものやインテリジェント製剤等シャープな刺激応答性を利用したものへの応用が検討されてきている。このような刺激応答性高分子、高分子ゲルを含有したインクジェット記録用インクも幾つか提案されており、例えば特開平1-272673には、常温ではゲルで、高温でゾルに変化する高分子をインク中に含有させる方法が開示されている。この方法によれば、インクは加熱状態で吐出され、着弾時にインクが室温で冷却されることでゲル化しにじみが抑制される。

【0005】また、特開平5-148442によればプロトン濃度により膨潤一収縮する高分子のゲルビーズをインク中に収縮状態で含有させる方法が開示されている。インク中のゲルビーズは着弾後記録部材からのプロトン供与により膨潤し、その結果インク全体の速乾性が得られるとしている。しかしこれらの方式はいずれも着弾後のインクを増粘させるものであり、溶媒を閉じ込める形になるため溶媒の乾燥時間は長くなり、さらに乾燥後のドットが盛り上がってしまうという問題があった。したがって、本発明は、以上のような問題点に鑑み、水を主成分とする溶媒を用いた画像形成用インクを用いて、にじみが防止され、高精細な画像が得られ、該インクによる画像部が乾燥後に盛り上がるがない画像形成用インク及びこれを用いた画像記録方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明は、水を主成分とする溶媒と、該溶媒に分散または溶解する着色剤を含む画像形成用インクにおいて、常温では水溶性であり、かつ加熱により、水不溶性となる熱刺激応答高分子を溶解状態で含有することを特徴としている。さらに、本発明の画像形成方法は、上記の画像形成用インクを記録媒体上に画像状に付着させ、外部手段により熱エネルギーを賦与することで、該インク中の熱刺激応答高分子が着色剤を抱き込み、固定させることを特徴としている。

【0007】本発明の作用は、以下の通りである。本発明では、水を主成分とする溶媒と、該溶媒に分散または溶解する着色剤と、常温では水溶性であり、かつ加熱により、水不溶性となる熱刺激応答高分子を溶解状態で含

有する画像形成用インクを、記録媒体上に画像状に付着させ、及び／または、該画像形成用インクに外部手段で熱エネルギーを賦与することにより、該インク中の熱刺激応答高分子が着色剤を抱き込み、固定させるものである。したがって、水を主成分とする溶媒を用いた画像形成用インクを用いた画像形成において、にじみが防止され、高精細な画像が得られ、該インクによる画像部が乾燥後に盛り上がることがなく、さらに普通紙に対しても高品質の画像が得られる。

## 【0008】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態について、説明を行う。本発明の画像形成用インクは、水を主成分とする溶媒と、該溶媒に分散または溶解する着色剤を含み、常温では水溶性であり、かつ加熱により、水不溶性となる熱刺激応答高分子を溶解状態で含有している。

【0009】(画像形成用インク) 本発明の画像形成用インクで用いられる溶媒は、水を主成分とする。すなわち、水単独または水及び水溶性有機溶剤の混合溶媒である。その水は、イオン交換、蒸留等の精製工程を経た純水または超純水が望ましい。そして、上記の水溶性有機溶剤は、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ヘキシレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の高沸点低揮発性の多価アルコール類が用いられ、あるいはそれらのモノエーテル化物、ジエーテル化物、エステル化物、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等が用いられ、その他Nメチル2ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、テトラヒドロフラン、モノエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-n-ブチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン等の含窒素有機溶剤等の水溶性有機溶剤を印字の流れ、にじみが生じない範囲で添加することができる。

【0010】また主溶媒である水に対して、乾燥性、浸透性の向上を目的として、エタノール、1-ブロパノール、2-ブロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、iso-ブタノール、tert-ブタノール、等の高揮発性の一価のアルコールを添加することができる。着色剤は、従来公知の顔料、染料が用いられるが、相転移温度以上の熱刺激応答高分子と疎水的に相互作用しやすいものが好ましい。本発明の画像形成用インクに用いることができる顔料としては、有機顔料、無機顔料等が挙げられ、例えば、黒用としては、ファーネスブラック

ク、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック(C.I.ビグメントブラック7)類、または銅、鉄(C.I.ビグメントブラック11)、酸化チタン等の金属類、アニリンブラック(C.I.ビグメントブラック1)等の有機顔料が挙げられる。

【0011】イエロー系顔料としては、無機系の黄鉛、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、チタン黄、オーカー等が挙げられる。また、難溶性金属塩(アゾレーキ)のアセト酢酸アリド系モノアゾ顔料としては、C.I.ビグメントイエロー1、3、65、74、97、98、133、169、またアセト酢酸アリドジスアゾ顔料としては、C.I.ビグメントイエロー12、13、14、17、55、81、83が挙げられる。総合アゾ顔料としては、C.I.ビグメントイエロー93、94、95が挙げられる。更に、ベンズイミダゾロン系モノアゾ顔料としてはC.I.ビグメントイエロー120、151、154、156、175が挙げられる。また、イソインドリノン系顔料としては、C.I.ビグメントイエロー109、110、137、173が挙げられる。その他、スレン系顔料であるC.I.ビグメントイエロー-24、99、108、123、金属錯体顔料であるC.I.ビグメントグリーン10、C.I.ビグメントイエロー117、153、更にキノフタロン顔料であるC.I.ビグメントイエロー138等が挙げられる。

【0012】また、マゼンタ系顔料としては無機系のカドミウムレッド、ベンガラ、銀朱、鉛丹、アンチモン朱が挙げられる。また、アゾ系顔料のアゾレーキ系としてはC.I.ビグメントレッド48、49、51、53:1、54、57:1、60:1、63、64:1、C.I.ビグメントオレンジ17、18、19が挙げられ、また不溶性アゾ系(モノアゾ、ジスアゾ系、総合アゾ系)としては、C.I.ビグメントレッド1、2、3、5、9、38、112、114、146、150、170、185、187、C.I.ビグメントオレンジ5、13、16、36、38、C.I.ビグメントブラック25が挙げられ、更に総合アゾ顔料としてC.I.ビグメントレッド144、166、C.I.ビグメントオレンジ31等が挙げられる。

【0013】また、総合多環系顔料であるアントラキノン顔料としてC.I.ビグメントレッド177、C.I.ビグメントオレンジ40、168が挙げられ、チオインジゴ系顔料としてC.I.ビグメントレッド88、C.I.ビグメントバイオレット36、38が挙げられ、ペリノン系顔料としてC.I.ビグメントオレンジ43が挙げられ、更にペリレン系顔料として、C.I.ビグメントレッド123、149、178、179、190が挙げられ、キナクリドン系顔料としてC.I.ビグメントレッド122、206、207、C.I.ビグメントバイオレット19が挙げられ、その他総合多環顔

料としてピロコリン系顔料、赤色系フルオルビン系顔料、塩基性染料レーキ顔料としてC. I. ピグメントレッド81等が挙げられる。

【0014】シアン系顔料としては、無機系の群青、紺青、コバルトブルー、セルリアンブルー等が挙げられ、またフタロシアニン系として、C. I. ピグメントブルー15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、17、C. I. ピグメントグリーン7、36、C. I. ピグメントバイオレット23が挙げられ、またスレン系顔料であるC. I. ピグメントブルー21、22、60、64、塩基性染料レーキ顔料であるC. I. ピグメントバイオレット3等が挙げられる。また、上記の着色剤の表面に樹脂をコーティングしたいわゆる加工顔料と呼ばれる着色剤も同様に使用することができる。また、本発明の画像形成用インクに用いることができる染料としては、水不溶性の油溶性染料、分散染料及び、水溶性の直接染料、酸性染料、塩基性染料、食用染料、反応性染料を水性溶媒に分散或いは溶解した形で用いることができる。

【0015】水不溶性の染料としては、例えば、ジアリールメタン系、トリアリールメタン系、チアゾール系、メチン系、アゾメチン系、キサンチン系、オキサジン系、アゾおよびアゾ系誘導体、アントラキノン誘導体、キノフタロン誘導体、スピロジビラン系、イソドリノスピロビラン系、フルオラン系、ローダミンラクタム系の染料が好適に用いられる。例えばカラーインデックスで示すC. I. ディスバースイエロー51、3、54、79、60、23、7、141、C. I. ディスバースブルー24、56、14、301、334、165、19、72、87、287、154、26、359、C. I. ディスバースレッド135、146、59、1、73、60、167、C. I. ディスバースバイオレット4、13、26、36、56、31、C. I. ソルベントバイオレット13、C. I. ソルベントブラック3、C. I. ソルベントグリーン3、C. I. ソルベントイエロー56、14、16、29、105、C. I. ソルベントブルー70、35、63、36、50、49、111、105、97、11、C. I. ソルベントレッド135、81、18、25、19、23、24、143、146、182等である。

【0016】水溶性の染料としては、例えばカラーインデックスで示す以下の染料が用いられる。C. I. アッシュドイエロー17、23、42、44、79、142、C. I. アッシュドレッド1、8、13、14、18、26、27、35、37、42、52、82、87、89、92、97、106、111、114、115、134、186、249、254、289、C. I. アッシュブルー9、29、45、92、249、C. I. アッシュドブラック1、2、7、24、26、94、C. I. フードイエロー3、4、C. I. フードレッド7、

9、14、C. I. フードブラック2、C. I. ダイレクトイエロー1、12、24、26、33、44、50、142、144、86、C. I. ダイレクトレッド1、4、9、13、17、20、28、31、39、80、81、83、89、225、227、C. I. ダイレクトオレンジ26、29、62、102、C. I. ダイレクトブルー1、2、6、15、22、25、71、76、79、86、87、90、98、163、165、199、202、C. I. ダイレクトブラック19、22、32、38、51、56、71、74、75、77、154、168、C. I. ベーシックイエロー1、2、11、13、14、15、19、21、23、24、25、28、29、32、36、40、41、45、49、51、53、63、65、67、70、73、77、87、91、C. I. ベーシックレッド1、2、12、13、14、15、18、22、23、24、27、29、35、36、38、39、46、49、51、52、54、59、68、69、70、73、78、82、102、14、109、112、C. I. ベーシックブルー1、3、5、7、9、21、22、26、35、41、45、47、54、62、65、66、67、69、75、77、78、89、92、93、105、117、120、122、124、129、137、141、147、155、C. I. ベーシックブラック2、8。

上記の水溶性染料のうち分子量が大きく有機性値の高いものはそのまま用いられるが、そうでないものはPH等の調整によりインク溶媒への溶解度を低下させて用いるのが好ましい。

【0017】本発明の画像形成用インクには、常温では水溶性であり、かつ加熱により、水不溶性となる熱刺激応答高分子を含んでいる。熱刺激応答高分子が水不溶性となる温度は、30°C~100°Cの範囲であることが实用上、好ましいものである。熱刺激応答高分子は、転移温度を境に、常温では親水性であるが、温度上昇により疎水性に転移するものであり、言い換えれば、水に対して低温から常温の範囲では溶解（膨潤）しているが、高温では析出（収縮）する。

【0018】上記の熱刺激応答高分子の水の中の溶解状態から析出する状態を、簡略図で示したものが、図1である。画像形成用インクに外部手段で熱エネルギーを賦与することにより、該インク中の熱刺激応答高分子が着色剤を抱き込み、析出して、画像形成用インクを固定させるものである。熱刺激応答高分子の具体的なものとして、ポリビニルアルコール部分酢化物、ポリビニルメチルエーテル(PVME)、各種のアクリルアミド誘導体、ポリエチレンオキシド、ポリビニルメチルオキサソリディノン、メチルセルロース等が挙げられ、特に、ポリビニルメチルエーテルや、下記の一式1で表される構成単位を必須成分として含有している化合物が好まし

く用いられる。

【0019】

【化1】

【0020】これら熱刺激応答高分子は、構造上親水性部と疎水性部から成る一種の両親媒性物質であり、親水性部と疎水性部が主鎖のみから、あるいは、主鎖及び側鎖から構成されている。熱刺激応答高分子の相転移温度は、上記親水性部、疎水性部の性質、割合により決定される。ポリN-置換アクリルアミドの場合、その置換基の種類、数により転移温度が変化する。例えば、ポリ(N-エチルアクリルアミド)、ポリ(N,N-ジエチルアクリルアミド)、ポリ(N-n-プロビルアクリルアミド)の相転移温度は、それぞれ72°C、32°C、22°Cとなり、置換アルキル基の鎖長または数が増えることで相転移温度が低下する。また、これら熱刺激応答高分子を他の親水性あるいは疎水性モノマーと共重合することによっても相転移温度は変化させ得る。即ち、親水性モノマーとの共重合により相転移温度は上昇し、逆に疎水性モノマーとの共重合により相転移温度は低下する。相転移温度の変化の度合いは、共重合するモノマーの性質と共重合比により決定される。

【0021】これら高分子組成による以外にも、適当な添加剤を共存させることで相転移温度は変化する。例えばアルコール類は単独で熱刺激応答高分子を良く溶解する場合でも、水との混合により相転移温度を低下させる。従って本発明の画像形成用インクに分散等の目的で添加剤を加える場合は、添加による相転移温度の変化を考慮してインク組成を設計する必要がある。相転移温度の決定は、示差走査熱量計(DSC)或いは、試料を緩やかに昇温(降温)させながら溶液の光の透過率変化を測定することで行われる。

【0022】また、本発明の画像形成用インクには、着色剤、特に有機顔料、油溶性染料、分散染料の分散剤として、着色剤粒子を包むかたちで造粒させるものとして、一種類以上の親水性モノマーと一種類以上の疎水性モノマーとの共重合樹脂(以下造粒樹脂)を使用することができます。造粒樹脂を用いて顔料を被覆する方法は、以下の通りである。

#### ①顔料分散工程

造粒樹脂が可溶で、かつ水との相溶性がある有機溶媒中に造粒樹脂を溶解させ、さらに顔料を添加する。この液をビーズミル、ボールミル、ハイスピードディスパーザー等で数時間処理し、顔料を粉碎する。

#### ②溶媒置換工程

上記の分散液を水と混合する。添加時の凝集を防ぐために超音波ホモジナイザー等による分散を行う。

#### 【0023】③有機溶媒除去工程

上記の分散液からロータリーエバボレーター等により顔料分散に用いた有機溶媒を除去する。有機溶媒の減少につれて造粒樹脂の疎水性モノマーに起因する部位は疎水

性の着色剤表面に析出し、着色剤を被覆する。同時に造粒樹脂の親水性モノマーに起因する部位は水に膨潤し、被覆した着色剤粒子を分散安定化する。

#### ④後分散工程

超音波ホモジナイザー等で後分散し、粒径を均一化する。

【0024】造粒樹脂は一種類以上の親水性モノマーと一種類以上の疎水性モノマーとの共重合により得られ、全体として上記工程①の有機溶媒に可溶で、水に不溶又は難溶であるものが好ましい。用いられる親水性モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸あるいは、これらの塩等が挙げられる。また、ビニルアルコール、エチレングリコール、ビニルビロドン、アクリルアミド、メタクリルアミド、さらに、4級アンモニウムやアミノ基等のカチオン性官能基の塩を有するモノマーが挙げられる。また、常温以上の相転移温度を有する熱刺激応答高分子の構成モノマーも同様に用いることができる。この場合は造粒樹脂が熱刺激応答性を有するためインク中にさらに熱刺激応答高分子を含有させなくてよい。

【0025】疎水性モノマーは特に限定されないが、上記工程①の有機溶媒によく溶解するものが好ましい。溶解性の指標には溶解性パラメーター値(以下SP値)が用いられる。一般に、SP値は物質同志の相溶性、非相溶性を示すものとして知られているが、樹脂とその溶媒との関係を例にすると、SP値により樹脂のその溶媒に対する溶解性の程度を示すことができ、両者のSP値の差が小さければ、樹脂のその溶媒に対する溶解性が大きく、その差が大きければ溶解性が小さく、不溶性となることを示すものである。例えば有機溶媒にテトラヒドロフランを用いる場合、好ましい疎水性モノマーは、疎水性モノマーのホモポリマーのSP値がテトラヒドロフランのSP値(9.1)に近いものである。そのようなホモポリマーとしては、例えばポリエチルメタクリレート(9.1)、ポリプロビルメタクリレート(9.0)、ポリエチルアクリレート(9.2)、ポリメチルメタクリレート(9.3)、ポリプロビルアクリレート(9.0)、ポリスチレン(9.1)、ポリ酢酸ビニル(9.4)などが挙げられる。また、本発明の画像形成用インクには、上記に挙げた材料の他に、必要に応じて、界面活性剤、PH調整剤、消泡剤、防腐剤等を使用してもよい。

【0026】(画像記録方法)本発明の画像形成方法は、上記に説明した画像形成用インクを記録媒体上に画像状に付着させるものである。その記録媒体は、合成紙(ポリオレフィン系、ポリスチレン系等)、上質紙、アート紙、コート紙、キャストコート紙、壁紙、裏打用紙、合成樹脂またはエマルジョン含浸紙、合成ゴムラテックス含浸紙、合成樹脂内添紙、板紙等や、プラスチックフィルム等、またはポリエステル、綿、絹、不織布等

の布地が挙げられる。

【0027】そして、画像形成用インクを記録媒体上に画像状に付着させる方法は、グラビア印刷、フレキソ印刷などの各種印刷法や、例えばペンに画像形成用インクを付着させて、画像、文字等を手書きしたり、ノズルからインクの小滴を吐出、飛翔させて記録するインクジェット方式や、スタンプや転写ローラーに画像形成用インクを付着させて、記録媒体に画像形成用インクを圧力転移させる方法等が挙げられる。特に、画像を鮮明に形成するにはインクジェット記録方式が好ましい。さらに、本発明の画像形成方法は、上記の画像形成用インクを記録媒体上に画像状に付着させ、その後に、画像形成用インク

- ・ジメチルアクリルアミド-メタクリル酸メチル共重合樹脂 2部  
(ジメチルアクリルアミド/メタクリル酸メチル(重量比)=70/30)
- ・C. I. Pigment Blue 15:4 2部  
(MONASTRAL BLUE FGX、ゼネカ(株)製)
- ・テトラヒドロフラン 40部

【0029】以上からなる組成物44gをガラスピーズ80gとともに混合容器に入れ、分散機(レッドデビル社製RC-5000)で3時間分散させた。続いて超音波ホモジナイザー(日本精機製作所(株)製US-300T)を照射しながらイオン交換水256gを投入し、ロータリーエバボレーターにてテトラヒドロフランを蒸発除去した。再度超音波ホモジナイザーによって分散処理し、シアンベースインクを得た。

#### 【0030】熱刺激応答インクの作製・評価

次に、得られたベースインク10部に対して1部の割合でポリビニルメチルエーテル50%水溶液を添加し十分に攪拌した。得られたインク1μlを一定温度に保たれた普通紙上に滴下した。乾燥後のドット径、乾燥時間から普通紙適性を評価した。結果を表1に示した。

【0031】(比較例1)実施例1のベースインク10部に対して1部の割合でイオン交換水を添加し、十分に攪拌した。得られたインクは実施例1と同様に評価を行い、結果を表1に示した。

#### 【0032】

【表1】

- ・C. I. Basic Blue 9
- ・ポリビニルメチルエーテル50%水溶液
- ・イオン交換水

得られたインク1μlを一定温度に保たれた普通紙上に滴下した。乾燥後のドット径、乾燥時間から普通紙適性を評価した。結果を表2に示した。ポリビニルメチルエーテルの転移温度(38°C)を境に乾燥速度が速くなり、ドット径は広がらないことから、ポリビニルメチルエーテルが熱に応答して水を放出しながら析出し、同時に染料を抱き込み、固定させたものである。

【0034】(実施例3)実施例2における染料をC.

ンクに外部手段により熱エネルギーを賦与するものである。ここで、熱エネルギーを賦与する外部手段については、ドライヤーで熱風を送り込んだり、赤外線ランプやフラッシュランプを照射したり、オープン中に放置したり、ホットプレート上に記録媒体を載せたりする等が挙げられる。

#### 【0028】

【実施例】以下、本発明の実施例について、説明する。

##### (実施例1)

##### 顔料ベースインクの作製

疎水性の顔料を水中で安定に分散させるために顔料を適当な樹脂で造粒したベースインクを作製した。

・ジメチルアクリルアミド-メタクリル酸メチル共重合樹脂	2部
(ジメチルアクリルアミド/メタクリル酸メチル(重量比)=70/30)	
・C. I. Pigment Blue 15:4	2部
(MONASTRAL BLUE FGX、ゼネカ(株)製)	
・テトラヒドロフラン	40部

	温度 (°C)	ドット径 (mm)	乾燥時間 (sec)	にじみ
実施例1	23	3.5	1000	有
	63	2.7	40	無
	81	2.2	100	無
	104	2.1	110	無
比較例1	23	2.5	1000	有
	63	2.7	200	有
	81	2.9	170	有
	104	3.2	60	有

【0033】(実施例2)次の組成で熱刺激応答性インクを調製した。

0.1部
3部
26.9部

I. Basic Red 1に変えた以外は実施例2と同様にして熱刺激応答性インクを調製した。実施例2と同様に普通紙適性を評価した結果を表2に示した。実施例2と同様ポリビニルメチルエーテルの転移温度(38°C)を境に乾燥速度が速くなっていた。また、温度の上昇にともない疎水性相互作用が増し、ドット径が小さくなる効果が確認された。80°Cでは強い疎水性相互作用のために液滴表面にスキン層を形成し、水を閉じ込めて

しまうのが観測された。このため乾燥速度がやや遅くなるが、表面は乾燥しているため次のインクが重ねられてものにじむことはない。

- ・C. I. Basic Red 1
- ・ポリ-N-イソプロピルアクリラミド
- ・イオン交換水

0. 1部  
1. 5部  
28. 4部

得られた熱刺激応答性インクは実施例3と同様に普通紙適性を評価し、結果を表2に示した。ポリ-N-イソプロピルアクリラミドの相転移温度は32°Cだが、実施例2, 3に比べてドット径は小さく、乾燥速度が遅い。これは疎水性相互作用が強く、相転移温度以上の比較的低温で液滴表面にスキン層が形成されやすいためである。

#### 【0036】

【表2】

	温度 (°C)	ドット径 (mm)	乾燥時間 (sec)	にじみ
実施例2	30	3. 0	190	有
	40	3. 1	30	無
	60	3. 0	20	無
	80	3. 0	40	無
実施例3	30	3. 3	230	有
	40	3. 1	40	無
	60	2. 1	50	無
	80	2. 0	110	無
実施例4	30	2. 5	410	有
	40	1. 9	340	無
	60	1. 9	110	無
	80	1. 7	90	無

#### 【0037】(実施例5) 次の組成で熱刺激応答性イン

- ・C. I. Basic Red 1
- ・ポリ-N-イソプロピルアクリラミド
- ・イオン交換水

0. 1部  
0. 2部  
29. 7部

得られたインクはセイコーエプソン社製のインクジェットプリンターMJ-800Cで普通紙に対する印字試験を行った。着弾したインクを相転移温度以上に加熱する

【0035】(実施例4) 次の組成で熱刺激応答性インクを調製した。

クを調製した。

ために、記録時に普通紙をドライヤーで加熱した。得られた画像はにじみもなく、乾燥が速いために紙しづもない良好なものであった。

## 【0038】

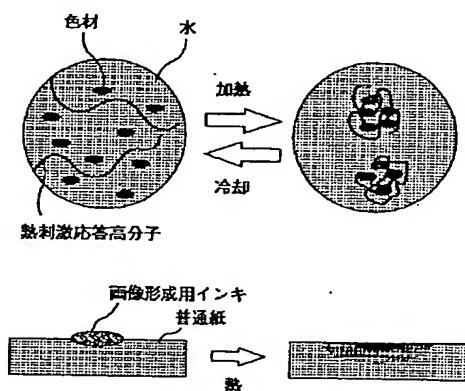
【発明の効果】以上通り、本発明は、水を主成分とする溶媒と、該溶媒に分散または溶解する着色剤と、常温では水溶性であり、かつ加熱により、水不溶性となる熱刺激応答高分子を溶解状態で含有する画像形成用インクを、記録媒体上に画像状に付着させ、及び／または、該画像形成用インクに外部手段で熱エネルギーを賦与することにより、該インク中の熱刺激応答高分子が着色剤を抱き込み、固定させるものである。したがって、水を主

成分とする溶媒を用いた画像形成用インクを用いた画像形成において、にじみが防止され、高精細な画像が得られ、該インクによる画像部が乾燥後に盛り上がる事なく、さらに普通紙に対しても高品質の画像が得られる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】熱刺激応答高分子の水の中の溶解状態から析出する状態を、説明した簡略図である。

【図1】



## 【手続補正書】

【提出日】平成10年4月27日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【発明の名称】 画像形成用インク及びこれを用いた画像形成方法

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

## 【補正内容】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱刺激賦与により媒体上に滲まず、高精細な画像が得られる画像形成用インク及びこれを用いた画像形成方法に関する。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0005】また、特開平5-148442によればブ

ロトン濃度により膨潤・収縮する高分子のゲルビーズをインク中に収縮状態で含有させる方法が開示されている。インク中のゲルビーズは着弾後記録部材からのプロトン供与により膨潤し、その結果インク全体の速乾性が得られるとしている。しかしこれらの方式はいずれも着弾後のインクを増粘させるものであり、溶媒を閉じ込める形になるため溶媒の乾燥時間は長くなり、さらに乾燥後のドットが盛り上がってしまうという問題があった。したがって、本発明は、以上のような問題点に鑑み、水を主成分とする溶媒を用いた画像形成用インクを用いて、にじみが防止され、高精細な画像が得られ、該インクによる画像部が乾燥後に盛り上がる事がない画像形成用インク及びこれを用いた画像形成方法を提供することを目的とする。

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0026】(画像形成方法) 本発明の画像形成方法は、上記に説明した画像形成用インクを記録媒体上に画像状に付着させるものである。その記録媒体は、合成紙(ポリオレフィン系、ポリスチレン系等)、上質紙、ア

ート紙、コート紙、キャストコート紙、壁紙、裏打用紙、合成樹脂またはエマルジョン含浸紙、合成ゴムラテックス含浸紙、合成樹脂内添紙、板紙等や、プラスチッ

クフィルム等、またはポリエステル、綿、絹、不織布等の布地が挙げられる。